

Original document

POLYMER, RESIST RESIN COMPOSITION AND FORMATION OF PATTERN USING THE SAME

Publication number: JP11060733

Publication date: 1999-03-05

Inventor: NANBA YOICHI; TAKAHASHI HIROSHI

Applicant: SHOWA DENKO KK

Classification:

- international: **G03F7/004; C08G77/04; G03F7/039; G03F7/075; H01L21/027; G03F7/004; C08G77/00; G03F7/039; G03F7/075; H01L21/02; (IPC1-7): C08G77/04; G03F7/004; G03F7/039; G03F7/075; H01L21/027**

- european:

Application number: JP19970219539 19970814

Priority number(s): JP19970219539 19970814

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11060733

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer capable of forming a high-sensitivity and a high-resolution resist resin for a specific short-wavelength ArF laser excellent in process adaptability and useful in the ultrafine processing field of semiconductors by including a polyorganosilsesquioxane having a specific structure therein. **SOLUTION:** This polymer contains a compound represented by the formula [R1 and R2 are each a 1-4C alkyl or an ester decomposable with an acid; R3 to R6 are each a 1-4C alkyl or H; (n) is >0] and is obtained by carrying out an addition reaction of an acrylic monomer having a group decomposable with the acid (concretely, t-butyl, t-butoxycarbonyl, trimethylsilyl, tetrahydropyranyl, ethoxyethyl or the like) with a polyorganosilsesquioxane having, e.g. (Z) an unsaturated functional group in the side chain (concretely, vinyl or the like) (e.g. the one obtained by hydrolyzing a trialkoxysilane having an alkyl and a trialkoxysilane having the group Z and condensing the resultant hydrolyzates) in the presence of a radical initiator.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60733

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 3		5 0 3 A
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
7/075	5 1 1	7/075	5 1 1
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平9-219539		
(22) 出願日	平成9年(1997) 8月14日		
(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号		
(72) 発明者	南波 洋一 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内		
(72) 発明者	高橋 浩 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内		
(74) 代理人	弁理士 矢口 平		

(54) 【発明の名称】 重合体、レジスト樹脂組成物、及びそれらを用いたパターン形成方法

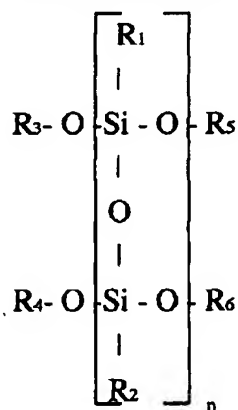
(57) 【要約】

【課題】 波長が220nm以下のエキシマレーザー（193nmArFレーザー等）の遠紫外線等に対し吸収がなく（透明であり）、高い感度と解像度を有する、微細パターン形成に適したレジスト樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 酸により解離する基（トープチル基、トープトキシカルボニル基、トリメチルシリル基、又はテトラヒドロピラニル基等）を側鎖に有するポリオルガノシルセスキオキサンと放射線照射により分解して酸を発生する酸発生剤を含んで成ることを特徴とするレジスト樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)からなるポリオルガノシルセスキオキサンを含有することを特徴とする重合体。



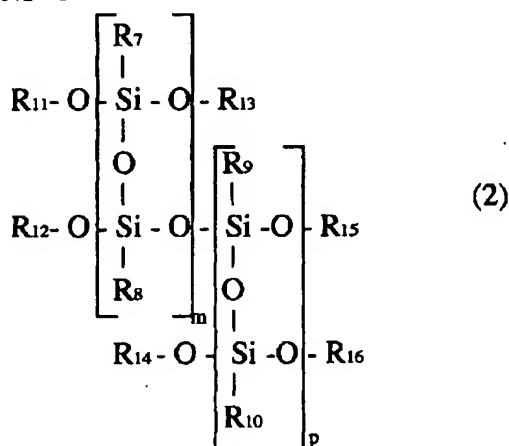
(式中 R_1 , R_2 は、それぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、または酸で分解し得るエステルを示し、 $R_3 \sim R_6$ は炭素数1~4のアルキル基、または水素原子を示す。また n は正の数である)

【請求項2】 一般式(1)で示される重合体が、不飽和結合を有するポリオルガノシルセスキオキサンと、酸により分解する基を有するアクリルモノマーとが付加反応した構造であることを特徴とする請求項1記載の重合体。

【請求項3】 一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサンの構造が、一般式(2)で示される部分分岐構造を含むラダー構造から成ることを特徴とする請求項1または2記載の重合体。

一般式(2)；

【化2】



(式中 $R_7 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、または酸で分解し得るエステルを示し、 $R_{11} \sim R_{16}$ はそれぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基、または水素原子を示す。また m , p は正の数である)

一般式(1)；

【化1】

(1)

【請求項4】 一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン中に含まれる末端基 $OR_3 \sim OR_6$ の0.1~99mol%がエンドキャップ化されていることを特徴とする請求項1~3記載の重合体。

【請求項5】 請求項1~4記載の重合体、及び、波長220nm以下の遠紫外線、電子線、またはX線の照射作用により分解して酸を発生する光酸発生剤とを含有することを特徴とするレジスト樹脂組成物。

【請求項6】 請求項5記載のレジスト組成物を、被加工基板上に塗布しプリベーク後、波長220nm以下の遠紫外線、電子線、またはX線により露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、波長が220nm以下の遠紫外線、電子線、またはX線に対して、高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターンを形成できる微細加工技術に適したレジスト樹脂組成物用重合体、該重合体を含有することを特徴とするレジスト樹脂組成物、及び微細パターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高密度、高集積化への要求は益々高まっており、それに伴う配線パターンの微細化が必須となっている。パターン微細化を図る手段の一つとしてリソグラフィーに使用する露光光源を短波長化する方法がある。すなわちg線(436nm)、i線(365nm)等の紫外線より、波長の短いエキシマレーザ(248nmKrFレーザ、193nmArFレーザ等の遠紫外線)や電子線、X線等が用いられるようになりつつある。量産実用化を考慮した場合、電子線、X線よりも一括露光可能で従来技術の蓄積が豊富な短波長の光を使用するフォトリソグラフィー技術が有望視されている。特に1GビットDRAMのデザインルールに対応した0.2μm以下のリソグラフィー技術においては、24

8nmKrFレーザより波長の短い193nmArFレーザを用いたリソグラフィ技術の実用化が必須である。そのため同技術に対応した高感度、高解像度で且つ耐ドライエッチング性にも優れたレジスト材料の開発が強く求められている。

【0003】従来、レジスト樹脂材料にはフェノール樹脂、ノボラック樹脂、又はポリビニルフェノールをベースとするものが用いられてきた。しかし、これらの材料は芳香族環を含んでいるため193nmArFレーザ波長に対して強い吸収(透過率40%以下)があり、ArFレーザを用いたリソグラフィでは高感度、高解像度、高アスペクト比に対応したパターン精度を得ることができない。そこで193nmArFレーザ波長に対して透明(透過率70%以上)であり、且つ芳香族環と同等レベルの耐ドライエッチング性を有するレジスト樹脂材料が切望されている。

【0004】近年、上記の透明性と耐ドライエッチング性を有するレジスト樹脂として、不飽和結合を含まない脂環アルキル基(ノルボルニル基やアダマンチル基等)を持つアクリル共重合体が提案されている(Journal of photopolymer Science and Technology vol. 8, No. 4, 1995. 637~642ページ、高分子論文集 vol. 53, No. 4, (1996) 239~247ページ、特開平7-199467、特開平7-234511)。

【0005】しかし、これらの脂環アルキル基を持つアクリル共重合体においては、脂環アルキル基の疎水性が強すぎるためシリコン基板との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性良く形成することは困難である。また、脂環アルキル基を用いたレジストの場合、現在のレジスト量産プロセスで標準現像液となっている2.38%TM AH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)に対して十分な溶解特性が得られない。そのため露光時に疎水基であるアダマンチル基が除去されるよう設計された脱離型アダマンチル基(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)を用いたもの等が提案されている(Semi Technology Symposium 1996 予稿集 3-57~3-63ページ)。

【0006】しかし、これらのアクリル共重合体でも耐ドライエッチング性を有する脂環アルキル基と酸により分解しアルカリ可溶性を得る基との共重合組成に関し、耐ドライエッチング性と感度との性能バランスにおいて実用可能なレベルのものを得ることは困難である。

【0007】耐ドライエッチング性を付与する手段として、ノボラックやポリビニルフェノールのレジスト表面層に選択的にシリコン層を形成する表面シリル化プロセスが提案されている(Japan. Journal. of Applied Physics. Vol. 31 (1992) Pt. 1, No. 12B)。

【0008】最近の報告では、ポリビニルフェノールのシリル化プロセスにより、0.12 μ mL&S(ライン&スペース)まで解像されたとの報告もある(Journal of vacuum Science and Technology. b. Vol. 14 No. 6. Nov/Dec. 1996)。

【0009】しかし、表面シリル化プロセスの実用化にはドライ現像技術の確立、パターンの剥離、プロセスの安定性など課題が多く残っている。

【0010】また、耐ドライエッチング性を付与するもう一方の手段としてはケイ素含有レジスト(無機系レジスト)を使用する方法がある。中でもラダー型のポリオルガノポリシルセスキオキサンを含む無機系レジストを使用すると高い耐プラズマ性が得られることが知られている。

【0011】最近、安定でアルカリ可溶性を有するポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンを用い、そのヒドロキシ基の一部を α -ブトキシカルボニル基(以下 α -BOC基と略)で保護し酸発生剤と組み合わせることにより化学増幅型ポジ型レジストとするものが日本電信電話、田中らによって提案されている(特開平8-160620)。

【0012】しかしながら、このポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンレジストには芳香族環があり、193nmArFレーザ波長に対して吸収を持つため(膜厚1 μ mのとき透過率60%以下)、同波長を用いた露光用のレジストとしては、高感度、高解像度で且つ高アスペクト比に対応したパターン精度を達成することは難しい。

【0013】一方、芳香族環を有していないものの例としては、ヒドロシリル化したメタクリル酸 α -ブチルをアルカリ触媒下に加水分解縮合させて得られるエチルカルボキシルポリシルセスキオキサンが沖電気、伊東らによって提案されている(特開平5-323611)。

【0014】しかし、このエチルカルボキシルポリシルセスキオキサンは側鎖カルボキシル基の全てを保護化(α -BOC化)しているため、露光部をアルカリ可溶性とするためには非常に多くの保護基を分解しなければならず感度が上がらない。さらにその際多くの保護基を分解させるためレジスト膜の硬化収縮応力が大きくなり、膜の割れ剥がれ等の問題も発生し易く微細加工に適したレジストには成り得ない欠点を有している。

【0015】さらに、ポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサンを用い、そのヒドロキシ基の一部を α -BOC基で保護し、酸発生剤と組み合わせることにより化学増幅型ポジ型レジストとするものも、同じく日本電信電話、田中らによって提案されている(特開平8-160623)。

【0016】しかしながらこのポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサンレジストでは、側鎖カルボ

ン酸基を α -ブチル化や α -BOC化、テトラヒドロピラニル化等により保護を行う。このときの保護化率は10~25%程度と低いため、未露光部のカルボン酸量が多くアルカリ可溶性が強すぎる。しかしその保護化率を上げることは難しい。そのため標準現像液である2.38%TMAHを使用すると現像特性が悪く、20分の1に希釈したものを使用しなければパターンを解像することができない課題が残っている。よって実用化プロセスへの適応は困難である。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の問題点に鑑みて、波長が220nm以下の露光光、特に193nmArFレーザ用レジスト材料として好適であり、高感度、高解像度でプロセス適応性に優れた無機（ポリオルガノシルセスキオキサン）系レジストを提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、無機（ポリオルガノシルセスキオキサン）系レジスト組成物について鋭意検討を行った結果、上記の目的を達成し得るものを見出し本発明を完成するに至った。

【0019】すなわち本発明は、特定の原料を用いて得られる側鎖に不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンに、酸により分解する基（具体的には α -ブチル基、 α -BOC基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基等）を有するアクリルモノマーを付加反応させることにより得られたポリオルガノポリシルセスキオキサンが、193nmArFレーザ用レジスト樹脂として高感度、高解像度でプロセス適応性に優れていることを見出し本発明を完成するに至った。

【0020】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の、一般式(1)で示される、側鎖にアルキル基と酸で分解し得るエステルを有するポリオルガノシルセスキオキサンは、アルキル基を有するトリアルコキシシランと不飽和性官能基を有するトリアルコキシシラン（例えばビニル基を有するトリアルコキシシラン）を加水分解し縮合させた不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンに、酸により分解する基を有する（メタ）アクリルモノマーをラジカル開始剤存在下で付加反応する等の手段で得ることができる。

【0021】本発明における、酸により分解する基とは α -BOC基、 α -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基、エトキシエチル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。酸で分解し得るエステルとはこれらの基を有するエステルであり、酸で切断されるC-O結合を有するものを示す。この場合の酸とは、化学大辞典（大木道則他著、東京化学同人）に定義された如く、水素原子をもち、水素イオン（H⁺）を溶液中で放出できる物質を言う。特に本発明

に於ける酸とは、放射線に対してさらされたときに酸を生じる広範囲の化合物（酸発生剤）により生じた酸が用いられ得る。

【0022】本発明の不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを合成する際に用いられる原料は、側鎖不飽和性官能基を有するアルコキシシランモノマーである。具体例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

【0023】これらと共縮合させ得る炭素数1~4のアルキル基を有するアルコキシシランモノマーとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは単独でも2種以上のモノマーを共縮合させて使用しても良い。これらの共縮合中では特に γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランとメチルトリエトキシシランとの組み合わせが好ましい。

【0024】共縮合の際に使用する不飽和性官能基を有するアルコキシシランの、炭素数1~4のアルキル基を有するアルコキシシランに対する割合は、モル比で1~50mol%であり、好ましくは5~20mol%である。これらのアルコキシシランのモル比は、縮合後の不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンの側鎖不飽和基のモル比に対応する。よってこのモル比は、最終的に得られるポリオルガノシルセスキオキサンの側鎖の酸により分解する基のモル比となる。

【0025】このポリオルガノシルセスキオキサンをレジスト樹脂組成物として使用した場合、光照射により発生した酸によって側鎖の酸により分解する基が化学変化を引き起こしカルボン酸基が生成し、その結果ポリオルガノシルセスキオキサンのアルカリ水溶液への溶解性が変化する。そのため、上記の側鎖の酸により分解する基のモル比はレジストの解像度特性に大きく影響する。よって、不飽和性官能基を有するアルコキシシランのモル比が1mol%未満ではレジスト特性としての感度が低く、50mol%より多くてもモル比の増加による更なる高感度化は期待できない。

【0026】本発明における不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、使用するアルコキシシランモノマーのモル数に対して0.5~5.0倍モルの水と、0.1~1000ppmの酸触媒の存在下に加水分解縮合させることによって合成することができる。

【0027】加水分解、縮合に際して使用する水の量が0.5倍モル未満では加水分解が十分に進行しないことがある。一方、水の使用量が5.0倍モルを越えると、不規則な三次元的縮合反応が起こって本発明の目的とする部分分岐構造を含むラダー構造から成るポリオルガノ

シルセスキオキサンを得ることが困難である。

【0028】また、加水分解縮合に際して使用する酸の量が0.1ppm未満では加水分解縮合反応が十分に進行しないことがある。一方、水の使用量が1000ppmを越えると、加水分解、縮合反応が急速に起こり、ゲル化を生じ易くなる。

【0029】本発明における不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを合成するために用いられる反応条件としては、反応温度は20～100℃であり、反応時間は1～24時間である。反応を効率良く行い、部分分岐構造から成るポリオルガノシルセスキオキサンを得るためには70～100℃の温度、好ましくは全環流下2～10時間反応させることが好ましい。縮合反応の停止は反応温度を下げることにより、或いは溶液を中和することにより行うことができる。その際生じる塩は逕過或いは水洗等により除去する。

【0030】本発明における不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンは必要に応じて、エンドキャップ（末端シリル）化を行うこともできる。該エンドキャップ化は不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサン溶液にシリル化剤を反応させることによって行うことができるが、これに限定されるものではない。

【0031】シリル化剤としては、ハロシランを含まず加水分解に要した過剰の水の影響を受けにくいもの、或いはそれ自身が酸性雰囲気下で加水分解されてシリル化剤になるものを使用することが好ましい。

【0032】シリル化剤の具体例としては、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、トープチルジメチルクロロシラン、ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、トリメチルシラノール、ヘキサメチルジシロキサン、クロルメチルジメチルエトキシシラン、アセチルトリフェニルシラン、エトキシトリフェニルシラン、トリフェニルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、ヘキサエチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、アセトキシエチルジメチルクロロシラン、1,3-ビス（ヒドロキシブチル）テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス（ヒドロキシプロピル）テトラメチルジシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種以上の混合物として使用しても良い。

【0033】エンドキャップ（末端シリル）化の反応条件としては、反応温度は50～100℃であり、反応時間は1～8時間であるが、これらの反応条件は、エンドキャップ（末端シリル）化の比率や溶媒の種類によっても変わりうる。

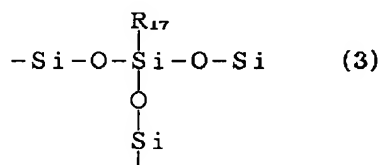
【0034】本発明における不飽和性官能基を有するポ

リオルガノシルセスキオキサンの分子量は、ゲルパーミューションクロマト（GPC）法により求めたポリスチレン換算の数平均分子量Mnが500～10000、好ましくは1000～3000である。重量平均分子量Mwは1000～50000、好ましくは2000～5000である。Mnが500未満、又はMwが1000未満では、部分分岐構造を含むポリオルガノシルセスキオキサンが形成されず、所望の耐プラズマ性を得ることが難しい。

【0035】一方、Mnが10000を超える、又はMwが50000を越えると、汎用なレジスト溶媒に対する溶解性が低下するなどの問題を生じ、スピコート時の塗布均一性を得ることも困難となる。本発明における不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、一般式（3）（4）（5）で示される部分分岐構造を含むラダー構造である。

【0036】一般式（3）；

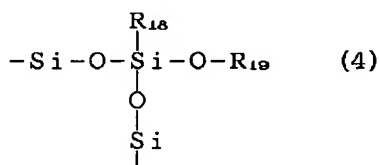
【化3】



（式中、R₁₇は炭素数1～4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、または酸で分解し得るエステルを示す。）

【0037】一般式（4）；

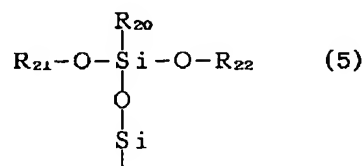
【化4】



（式中、R₁₈は炭素数1～4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、または酸で分解し得るエステルを示し、R₁₉は炭素数1～4のアルキル基、または水素原子を示す。）

【0038】一般式（5）；

【化5】



（式中、R₂₀は炭素数1～4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、または酸で分解し得るエステルを示し、R₂₁、R₂₂はそれぞれ独立して炭素数1～4

のアルキル基または水素原子を示す。)

【0039】ポリオルガノシルセスキオキサンがラダー構造だけから成る場合、レジスト膜の疎水性が強くなり現像時の剥離や残査などの問題を生じる。また分岐構造だけから成る場合には耐プラズマ性が不十分となる。

【0040】これらの部分分岐構造は、 ^{29}Si -NMRを測定することにより、文献(Journal of Applied polymer Science Vol. 34, 1987, 1631~1644ページ)により同定されている構造に基づく化学シフトピークがみられることにより確認できる。

【0041】本発明において、酸により分解する基を側鎖に有するポリオルガノシルセスキオキサンを得るためには、先記の不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンと酸により分解する基を有する(メタ)アクリルモノマーをラジカル開始剤存在下で付加反応する等の手段で導入することができる。

【0042】酸により分解する基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば α -ブチルアクリレート、 α -ブチルメタクリレート、1,1-ジメチルベンジルアクリレート、1,1-ジメチルベンジルメタクリレート、 α -ブトキシカルボニルアクリレート、 α -ブトキシカルボニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上の混合物で使用しても良い。

【0043】さらに必要に応じて、これらの一部にカルボン酸を持つアクリレート又はメタクリレート系のモノマーを付加反応することもできる。例としては、アクリル酸、メタクリル酸等を挙げることができ、これらは単独でも2種以上の混合物で使用しても良い。

【0044】本発明において付加反応させ得るカルボン酸を有するアクリレート又はメタクリレートモノマーの割合は、酸により分解する基を有する(メタ)アクリルモノマーに対して1~50mol%であり、より好ましくは10~30mol%である。共重合比が1mol%未満ではシリコン基板との密着性が不十分となる恐れがある。また、共重合比が50mol%を超えると未露光部もアルカリ現像液に溶解してしまうため所望の解像特性を得ることが困難となる。

【0045】本発明における不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンと酸により分解する基を有する(メタ)アクリルモノマーを付加反応する際に用いられるラジカル重合開始剤の具体例としては、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスメチルブチルニトリル、ジメチルアゾビスイソブチレート、キヌメンヒドロパーオキサイド、 α -ブチルヒドロパーオキサイド等を挙

げることができるが、これらに限定されるものではない。また、必要に応じて、メルカプチド化合物(R-SH)、ジスルフィド化合物(R-S-S-R)、多ハロゲン化物等の連鎖移動剤を併用することもできる。

【0046】この場合の反応条件としては、反応温度は50~100℃、反応時間は1~10時間であるが、これらの反応条件は用いる不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサン及び酸により分解する基を有する(メタ)アクリルモノマーの種類、溶剤の種類、ラジカル開始剤、連鎖移動剤の種類等によって変わり得る。

【0047】本発明におけるポリオルガノシルセスキオキサンは、光照射により発生した酸により α -ブチル基、 α -BOC基、トリメチル基、テトラヒドロピラニル基、又はエトキシエチル基等が化学変化を引き起こし、カルボン酸基等を生成する。このときポリオルガノシルセスキオキサンが著しい極性変化を起こしアルカリ可溶性となる。露光に引き続く加熱処理ポストエクスポージャバーク(PEB)を所定温度で行うと、この反応が触媒的に起こり、感度の増幅が起こる。この反応により結果として露光部がアルカリ現像液に解けて、ポジ型のパターンを形成する。

【0048】本発明におけるレジスト樹脂組成物においては、遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギーな放射線、特に193nmArFエキシマレーザーの照射に対して、分解して酸を発生する酸発生剤を配合する。かかる酸発生剤としては例えばオキシムスルホン酸誘導体、2,6-ジニトロベンジルスルホン酸誘導体、ナフトキノン-4-スルホン酸誘導体、2,4-ビストリクロロメチル-6-アリール-1,3,5-トリアジン酸誘導体、 α , α -ビスアリールスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシル等が挙げられる。これは単独でも2種以上で使用しても良い。

【0049】酸発生剤の含有量は、0.1~20wt%、特に1~10wt%が好適である。0.1wt%未満ではレジスト特性の感度が低い。20wt%より多くなると形成したレジスト膜の機械的強度が低下する等の問題を生じる。

【0050】本発明におけるレジスト樹脂組成物は一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と酸発生剤からなる2成分から成るばかりでなく、必要に応じて溶解阻止剤を添加した3成分としても使用できる。このような溶解性阻止剤としては、例えばビスフェノールAのOH基を α -BOC化したものやフログルシンやテトラヒドロベンゾフェノンを α -BOC化したものなどを用いることができる。

【0051】溶解阻止剤のレジスト樹脂組成物中の含有量は40wt%以下が良く、特に10~30wt%とすることが好ましい。40wt%より多くなるとレジスト膜の耐プラズマ性が低下する恐れがある。

【0052】本発明におけるレジスト樹脂組成物に使用する溶剤としては、一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と酸発生剤又は必要に応じて添加する溶解阻止剤が充分均一に溶解するものであれば、特に制限はない。更に、その溶液がスピンコート法等の方法によりシリコンウエハ上に均一な塗布膜が形成できる有機溶媒であればいかなる溶剤でも良く、レジスト組成物に通常使用されている任意の有機溶剤又はこれらの混合溶液が使用できる。

【0053】上記溶剤の具体例としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(ECA)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル(BA)、トルエン、キシレン、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル(MMP)、3-エトキシプロピオン酸エチル(EEP)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの溶剤は二種以上を混合して使用してもよい。

【0054】毒性、安全性の点で3-メトキシプロピオン酸メチル(MMP)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA)、または乳酸エチル(EL)と酢酸ブチル(BA)の混合溶剤を用いることが好ましい。

【0055】本発明におけるレジスト樹脂組成物における、一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の固形分濃度は1~60wt%の範囲が好ましく、より好ましくは10~40wt%である。

【0056】固形分濃度が1wt%未満ではスピンコート後の膜厚が薄くなり過ぎ、プラズマ処理プロセスにおけるレジスト膜としての保護機能が不十分となる恐れがある。また、60wt%を超えるとスピンコート後の膜厚が厚くなり過ぎ、微細パターン形成の際にアスペクト比が高くなり、その結果パターン倒れが起こり易くなる等の問題を生ずる恐れがある。

【0057】本発明におけるレジスト樹脂組成物を塗布する方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコート等通常使用されている方法を採用することができる。中でもスピンコートが好適であるが、シリコンウエハ上に均一な塗布膜が形成できる方法であればこれらに限定されるものではない。

【0058】また、本発明におけるレジスト樹脂組成物の塗膜の膜厚は特に限定するものではないが、凡そ0.

01~10 μ mの範囲で自由に選択することができる。また、これらの膜厚は1回塗りだけでなく多数回の塗布方法によっても得ることができる。

【0059】本発明におけるレジスト樹脂組成物の基本的な構成成分は、一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と酸発生剤、溶解阻止剤並びに溶剤であるが、必要に応じて界面活性剤、安定剤、塗布性改良剤等の他の成分を添加しても構わない。

【0060】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0061】〔合成例1〕

(側鎖メチル：ビニル=2：1ポリオルガノシルセスキオキサンA-1の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた500mlのフラスコにビニルトリエトキシシラン 76g(0.4mol)とメチルトリエトキシシラン 142g(0.8mol)、水 50g(2.8mol)を仕込み、1mol/L-硝酸0.1gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、-20℃冷凍庫に保管した。

【0062】得られたポリオルガノシルセスキオキサン(固形分濃度50wt%溶液)のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは2900であり、また側鎖のメチル基：ビニル基のモル比は原料モル比に由来し2：1であることがNMR解析により確認された。

【0063】〔合成例2〕

(側鎖メチル： α -メタクリル=1：1ポリオルガノシルセスキオキサンA-2の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた500mlのフラスコに α -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 174g(0.6mol)とメチルトリエトキシシラン 107g(0.6mol)、水 50g(2.8mol)を仕込み、1mol/L-硝酸 0.1gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、-20℃冷凍庫に保管した。

【0064】得られたポリオルガノシルセスキオキサン(固形分濃度50wt%溶液)のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは3000であり、また側鎖

のメチル基： γ -メタクリロキシプロピル基のモル比は原料モル比に由来し1：1であることがNMR解析により確認された。

【0065】〔合成例3〕

（側鎖メチル：ビニル＝1：2ポリオルガノシルセスキオキサンA-3の合成）温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた500mlのフラスコにビニルトリエトキシシラン 152g (0.8mol) とメチルトリエトキシシラン 71g (0.4mol)、水 50g (2.8mol) を仕込み、1mol/L-硝酸0.1gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、-20℃冷凍庫に保管した。

【0066】得られたポリオルガノシルセスキオキサン（固形分濃度50%溶液）のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは3000であり、また側鎖のメチル基：ビニル基のモル比は原料モル比に由来し1：2であることがNMR解析により確認された。

【0067】〔合成例4〕

（側鎖メチル：ビニル＝11：1ポリオルガノシルセスキオキサンA-4の合成）温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた500mlのフラスコにビニルトリエトキシシラン 19g (0.1mol) とメチルトリエトキシシラン 196g (1.1mol)、水 50g (2.8mol) を仕込み、1mol/L-硝酸0.1gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、-20℃冷凍庫に保管した。

【0068】得られたポリオルガノシルセスキオキサン（固形分濃度50wt%溶液）のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは2800であり、また側鎖のメチル基：ビニル基のモル比は原料モル比に由来し11：1であることがNMR解析により確認された。

【0069】〔合成例5〕

（（末端トリメチルシリル化）側鎖メチル：ビニル＝11：1ポリオルガノシルセスキオキサンA-5の合成）温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた500mlのフラスコにビニルトリエトキシシラン 19g (0.1mol) とメチルトリエトキシシラン 196g (1.1mol)、水 50g (2.8mol) を仕込み、1mol/L-硝酸0.1gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、-20℃冷凍庫に保管した。

0.1/L-硝酸0.1gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った後、エタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。さらにこれにヘキサメチレンジシロキサン 32.5g (0.2mol) を加え80℃で3時間反応させ、末端の水酸基及びエトキシ基をトリメチルシリル化した。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、冷暗所に保管した。

【0070】得られたポリオルガノシルセスキオキサン（固形分濃度50wt%溶液）のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは2800であり、また側鎖のメチル基：ビニル基のモル比は原料モル比に由来し11：1であることがNMR解析により確認された。また ^1H 、 ^{13}C 及び ^{29}Si -NMRの各ピークから求めた末端の水酸基およびエトキシ基の総数からエンドキャップ基置換比率は80%であった。

【0071】〔合成例6〕

（側鎖メチル： t -BOC＝2：1ポリオルガノシルセスキオキサンB-1の合成）温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた200mlのナス型フラスコに窒素還流下で、先のA-1溶液（側鎖メチル：ビニル＝2：1ポリオルガノシルセスキオキサン50%エタノール溶液） 18g、メタクリル酸- t -ブチル 10.2g、メタクリル酸 1.7g、3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP） 68gを仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの2mol%の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で1時間攪拌した後反応温度を80℃に保ち3時間さらに温度を90℃に上げて1時間付加反応を行った。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再洗を2回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集しロータリーエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これにMMPを加えることにより固形分濃度20wt%溶液に調製した。

【0072】得られたポリオルガノシルセスキオキサン（固形分濃度20wt%溶液）のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは5000であった。またFT-IR及びNMR解析により側鎖ビニル基への t -ブチル基の導入率は90%以上であることが確認された。

【0073】〔合成例7〕

（側鎖メチル： t -BOC＝1：1ポリオルガノシルセスキオキサンB-2の合成）温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた200mlのナス型フラスコに窒素還流下で、先のA-2溶液（側鎖メチル： γ -メタクリロキシプロピル＝1：1ポリオルガノシルセスキオキサン50%エタノール溶液） 18g、メタクリル酸- t -ブチル 10.2g、メタクリル酸 1.7g、3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP） 68gを仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの2mol%の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で1時間攪拌した後反応温度を80℃に保ち3時間さらに温度を90℃に上げて1時間付加反応を行った。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再洗を2回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集しロータリーエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これにMMPを加えることにより固形分濃度20wt%溶液に調製した。

ル酸- α -ブチル 5.9 g、メタクリル酸 0.9 g、酢酸ブチル (BA) / 乳酸エチル (EL) = 50 / 50 混合液 50.6 g を仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの 2 mol % の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で 1 時間攪拌した後反応温度を 80°C に保ち 3 時間さらに温度を 90°C に上げて 1 時間付加反応を行った。その後反応溶液を 1 リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を 2 回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集しロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これに BA / EL = 50 / 50 混合液を加えることにより固形分濃度 20 wt % 溶液に調製した。

【0074】得られたポリオルガノシルセスキオキサン (固形分濃度 20 wt % 溶液) の GPC 曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量 Mw は 8000 であった。また FT-IR 及び NMR 解析により側鎖 γ -メタクリロキシプロピル基への α -ブチル基の導入率は 90 % 以上であることが確認された。

【0075】〔合成例 8〕

(側鎖メチル: α -BOC = 1 : 2 ポリオルガノシルセスキオキサン B-3 の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた 200 ml のナス型フラスコに窒素還流下で、先の A-3 溶液 (側鎖メチル: ビニル = 1 : 2 ポリオルガノシルセスキオキサン 50 % エタノール溶液) 18 g、メタクリル酸- α -ブチル 9.4 g、メタクリル酸 1.5 g、3-エトキシプロピオン酸エチル (EEP) 64.6 g を仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの 2 mol % の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で 1 時間攪拌した後反応温度を 80°C に保ち 5 時間さらに温度を 90°C に上げて 1 時間付加反応を行った。その後反応溶液を 1 リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を 2 回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集しロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これに EEP を加えることにより固形分濃度 20 wt % 溶液に調製した。

【0076】得られたポリオルガノシルセスキオキサン (固形分濃度 20 wt % 溶液) の GPC 曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量 Mw は 7000 であった。また FT-IR 及び NMR 解析により側鎖 γ -メタクリロキシプロピル基への α -ブチル基の導入率は 90 % 以上であることが確認された。

【0077】〔合成例 9〕

(側鎖メチル: α -BOC = 11 : 1 ポリオルガノシルセスキオキサン B-4 の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた 200 ml のナス型フラスコに窒素還流下で、先の A-4 溶液 (側鎖メチル: ビニル = 11 : 1 ポリオルガノシルセスキオキサン 50 %

エタノール溶液) 18 g、メタクリル酸- α -ブチル 3.4 g、メタクリル酸 0.6 g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) 40.6 g を仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの 2 mol % の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で 1 時間攪拌した後反応温度を 80°C に保ち 3 時間さらに温度を 90°C に上げて 1 時間付加反応を行った。その後反応溶液を 1 リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を 2 回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集しロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これに PGMEA を加えることにより固形分濃度 20 wt % 溶液に調製した。

【0078】得られたポリオルガノシルセスキオキサン (固形分濃度 20 wt % 溶液) の GPC 曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量 Mw は 6000 であった。また FT-IR 及び NMR 解析により側鎖 γ -メタクリロキシプロピル基への α -ブチル基の導入率は 90 % 以上であることが確認された。

【0079】〔合成例 10〕

(末端トリメチルシリル化、側鎖メチル: α -BOC = 11 : 1 ポリオルガノシルセスキオキサン B-5 の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた 200 ml のナス型フラスコに窒素還流下で、先の A-5 溶液 (側鎖メチル: ビニル = 11 : 1 ポリオルガノシルセスキオキサン 50 % エタノール溶液) 18 g、メタクリル酸- α -ブチル 3.4 g、メタクリル酸 0.6 g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) 40.6 g を仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの 2 mol % の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で 1 時間攪拌した後反応温度を 80°C に保ち 3 時間さらに温度を 90°C に上げて 1 時間付加反応を行った。その後反応溶液を 1 リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を 2 回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集しロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これに PGMEA を加えることにより固形分濃度 20 wt % 溶液に調製した。

【0080】得られたポリオルガノシルセスキオキサン (固形分濃度 20 wt % 溶液) の GPC 曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量 Mw は 6000 であった。また FT-IR 及び NMR 解析により側鎖 γ -メタクリロキシプロピル基への α -ブチル基の導入率は 90 % 以上であることが確認された。

【0081】〔合成例 11〕

(α -ブチル化ポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサン B-6 の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた 500 ml のフラスコにシアノエチルトリ

クロロシラン 18.9gをトルエン溶液 20gに溶解し、水 50g中へ室温で撹拌しながら滴下した。室温から加温し全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を5時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出した。反応混合物より酸性水層を分離し、次いで水100mlで有機層を2回水洗した。有機層を分離し、滷過を行った後にロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥によりトルエンを除去した。得られポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサンはのGPC曲線は単一のピークとなりモノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは6300であった。FT-IRにおいてシアノ基特有の 2200 cm^{-1} 吸収ピークが無くカルボン酸特有の 1650 cm^{-1} の吸収ピークがみられることにより、シアノ基がカルボン酸に変換されていることがわかった。このポリマー 6.3gと無水トリフルオロ酢酸 12.5gをアセトン 25mlに溶解し、室温において撹拌しながら α -ブチルアルコール6.1gを添加し熟成5時間を行なった。ロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により未反応の α -ブチルアルコール、アセトンを除去した。これにPGMEAを加えることにより固形分濃度20wt%溶液に調製した。

【0082】得られた α -ブチル化ポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサン(固形分濃度20wt%溶液)のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは10000であった。またFT-IR解析により側鎖カルボン酸の α -ブチル化率は20%であることが確認された。

【0083】(実施例1)合成例6にて得られた樹脂溶液B-1(固形分濃度20wt%溶液)に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマーに対して1wt%添加した後、0.2 μm フィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。

【0084】この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃ 2分間プリベークした。膜厚は4000Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃ 1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はポジ型の特性を示し照射線量(感度)6mJ/cm²にて0.14 μm 幅のライン&スペース(L&S)を解像した。

【0085】(実施例2)合成例7にて得られた樹脂溶液B-2(固形分濃度20wt%溶液)に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチ

モンをポリマーに対して1wt%添加した後、0.2 μm フィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。

【0086】この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃ 2分間プリベークした。膜厚は5000Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃ 1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はポジ型の特性を示し照射線量(感度)7mJ/cm²にて0.15 μm 幅のライン&スペース(L&S)を解像した。

【0087】(実施例3)合成例8にて得られた樹脂溶液B-3(固形分濃度20wt%溶液)に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムトリフレートポリマーに対して1.5wt%添加した後、0.2 μm フィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃ 2分間プリベークした。膜厚は4500Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃ 1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はポジ型の特性を示し照射線量(感度)5mJ/cm²にて0.14 μm 幅のライン&スペース(L&S)を解像した。

【0088】(実施例4)合成例9にて得られた樹脂溶液B-4(固形分濃度20wt%溶液)に、酸発生剤としてジオキソシクロヘキシル-2-ノルボルニルスルフォニウムトリフレートポリマーに対して1wt%添加した後、0.2 μm フィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。

【0089】この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃ 2分間プリベークした。膜厚は5000Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃ 1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はポジ型の特性を示し照射線量(感度)9mJ/cm²にて0.16 μm 幅のライン&スペース(L&S)を解像した。

【0090】(実施例5)合成例10にて得られた樹脂溶液B-5(固形分濃度20wt%溶液)に、酸発生剤としてジオキソシクロヘキシル-2-ノルボニルスルフォニウムトリフレートポリマーに対して1wt%添加した後、0.2 μ mフィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。

【0091】この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は5500Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はポジ型の特性を示し照射線量(感度)9mJ/cm²にて0.14 μ m幅のライン&スペース(L&S)を解像した。

【0092】(比較例1)合成例11にて得られた樹脂溶液B-6(固形分濃度20wt%溶液)に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマーに対して1wt%添加した後、0.2 μ mフィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。

【0093】この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は4500Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアン

モニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料は照射線量(感度)10mJ/cm²にてポジ型の特性を示すもの、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)では溶解性が強過ぎて、ライン&スペース(L&S)を解像することはできなかった。

【0094】(比較例2)側鎖メチル:フェニル=2:1のポリオルガノシルセスキオキサン(商品名グラスレジンGR100 昭和電工株式会社)を固形分濃度20wt%にてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液にし、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマーに対して1wt%添加した後、0.2 μ mフィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。

【0095】この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は4000Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はポジ型の特性を示し照射線量(感度)100mJ/cm²にて0.20 μ m幅のライン&スペース(L&S)を解像した。

【0096】以上の実施例、比較例に於ける感度並びにライン&スペース(L&S)の解像線幅を表1に示す。

【0097】

【表1】

No.	ベース樹脂	感度 (mJ/cm ²)	解像度幅 (μ m)
実施例 1	B-1	6	0.14
実施例 2	B-2	7	0.15
実施例 3	B-3	5	0.14
実施例 4	B-4	9	0.16
実施例 5	B-5	9	0.14
比較例 1	B-6	10	解像せず
比較例 2	GR100	100	0.20

【0098】

【発明の効果】本発明のレジスト樹脂組成物を、波長が220nm以下のエキシマレーザー(193nmArFレーザー等)の遠紫外線等による露光に用いた場合、照射線量10mJ/cm²以下の高感度と0.15 μ m以下

のライン&スペース(L&S)での良好な解像性により、良好な微細パターン形状を得ることができる。従って本発明は半導体産業に於ける超微細加工技術にとって大きな価値を有するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H01L 21/027

識別記号

FI
H01L 21/30

502R